

**New perylene tricarboxylic acid imide derivatives, useful as fluorescence dyes for dyeing natural and synthetic materials**

Patent number:

DE10038672

Publication date:

2002-05-29

Inventor:

LANGHALS HEINZ (DE); SUESMEIER FRANK (DE)

Applicant:

LANGHALS HEINZ (DE)

Classification:

C07D221/18; C07D47/108; C07D49/108; C07D221/08; C07D221/08; C07D48/108; C07D47/108; C07D221/18; C07D47/108; C07D221/18; C07D47/108

- International:

C07D221/18; C07D47/108; C07D49/108; C07D47/108; C07D49/108

- European:

DE20001038672; 20000808

Application number:

DE20001038672; 20000808

Priority number(s):

DE20001038672; 20000808

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10038672

Perylene tricarboxylic acid imide derivatives of formula (I) are new. Perylene tricarboxylic acid imide derivatives of formula (I) are new. R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> = H or a 1-6 membered ring including pyridyl, triazinyl, quinonyl, acridinyl or oxazonyl, and can be substituted by the following groups, which can also be R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub>: (a) halo; (b) 1-21C alkyl or cycloalkyl, all optionally substituted; (c) OR<sub>13</sub>; (d) CN; (e) N(R<sub>14</sub>)(R<sub>15</sub>); (f) COR<sub>16</sub>; (g) N(R<sub>17</sub>)COR<sub>20</sub>; (h) N(R<sub>18</sub>)COOR<sub>20</sub>; (i) N(R<sub>21</sub>)CON(R<sub>22</sub>)(R<sub>23</sub>); (j) NSOC<sub>22</sub>R<sub>24</sub>; (k) SO<sub>2</sub>R<sub>25</sub> or SOR<sub>25</sub>; (l) SO<sub>2</sub>R<sub>27</sub>; (m) CON(R<sub>28</sub>)(R<sub>29</sub>); (n) SO<sub>2</sub>N(R<sub>30</sub>)(R<sub>31</sub>); (o) N=NR<sub>22</sub>; (p) OCOR<sub>33</sub>; and (q) OCONHR<sub>34</sub>; R<sub>13</sub> = H, alkyl, aryl, amyl, amyl, OR<sub>13</sub>, 3-24C cycloalkyl, (hetero)aryl, optionally substituted benzyl, phenyl, chlorophenyl, methoxyphenyl, naphthyl, pyraninyl, naphthyl or furfuryl, R<sub>14</sub> and R<sub>15</sub> = as in (b); R<sub>16</sub> = as in (b); R<sub>17</sub> = as in (b); R<sub>18</sub> = H, alkyl, benzyl, phenyl, chlorophenyl, methoxyphenyl, naphthyl, cycloalkyl, thienyl, pyraninyl, naphthyl or furfuryl; R<sub>19</sub> and R<sub>20</sub> = as in (b); R<sub>21</sub>-R<sub>23</sub> = as in (b); R<sub>24</sub> = as in (b); R<sub>25</sub> = the residue of a coupling component or phenyl optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl; R<sub>25</sub>-R<sub>21</sub> and R<sub>33</sub> = as in (b); R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> = can also be H, where 1-4 of them are as in (e)-(g). The full definitions including examples of substituents are given in the Definitions Field (Full Definitions). Independent claims are also included for the following: (A) a process in which perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid 3,4-anhydride-9,10-imide is monodecarboxylated to give a compound (I); (B) a process in which (I) is activated and used as a label.

Data supplied from the [esp@cenet database - Worldwide](mailto:esp@cenet database - Worldwide)

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 100 38 672 A 1**

(51) Int. Cl. 7:  
**C 07 D 221/18**  
C 07 D 471/06  
// C07D 491/052,  
295/04

(21) Aktenzeichen: 100 38 672.5  
(22) Anmeldetag: 8. 8. 2000  
(23) Offenlegungstag: 29. 5. 2002

(71) Anmelder:  
Langhals, Heinz, Prof. Dr., 85521 Ottobrunn, DE

(72) Erfinder:  
Langhals, Heinz, Prof. Dr., 85521 Ottobrunn, DE;  
Süßmeier, Frank, Dipl.-Chem., 80807 München, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Neue Fluoreszenzlabels: die Synthese von Perylen-3:4,9-tricarbonsäureimiden  
(57) Perylen-3:4,9-tricarbonsäureimide sind, von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imiden ausgehend, in einer einstufigen Synthese über eine partielle Decarboxylierung mit Kupferpulver dargestellt worden. Diese Verbindungen sind wegen ihrer intensiven Fluoreszenz, ihrer großen Lichteinheit und ihrer leichten Monofunktionalisierbarkeit von besonderem Interesse. Eine Fluoreszenz-Derivatisierung von Aminen und Alkoholen wird demonstriert.

**DE 100 38 672 A 1**

# DE 100 38 672 A 1

## Beschreibung

[0001] Perylenimides sind wegen ihrer großen Lichtecheinheit und ihrer großen Fluoreszenzquantenausbeute [Review siehe: H. Langhals, *Heterocycles* 1995, 40, 477–500] für eine Fluoreszenz-Derivatisierung von Interesse. Eine solche Anwendung der Farbstoffe erfordert aber eine Monofunktionalisierung. Ein interessantes System sind daher die Perylen-3:4,9-tricarbonsäureimides (2), weil eine Verknüpfung leicht mit der freien Carboxylfunktion erfolgen kann. Andere Eigenschaften, dagegen, wie z. B. die Löslichkeit der Verbindungen, lassen sich dagegen grundsätzlich über den Substituenten am Imid-Stickstoffatom (R) steuern. Die Carbonsäuren 2 sind aber unbekannt.

10

## Beschreibung

[0002] Geeignete Ausgangsmaterialien für 2 sind die Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide (1) [H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* 1991, 124, 529–535], in denen zwei Carboxylfunktionen in den stabilen Imid-Ring eingebunden und dadurch geschützt sind. Eine Decarboxylierung der Anhydrid-Funktion unter Standard-Reaktionsbedingungen [A. F. Shepard, N. R. Winslow, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 1930, 52, 2083–2094] [T. Cohen, R. W. Berninger, J. T. Wood, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 837–847] führt allerdings direkt zu den Imiden 3 [L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* 1995, 1229–1244]. Überraschenderweise ermöglicht die Umsetzung mit Kupferpulver in siedendem 3-Picolin eine schrittweise Abspaltung der Carboxylfunktionen aus dem Anhydrid-Imiden 1; siehe Abb. 1 bzw. Tab. 1. Es wurde noch eine Reihe anderer Lösungsmittel getestet, die aber für die Reaktion erstaunlich weniger geeignet waren, wie 4-Picolin oder völlig unbrauchbar wie 2-Picolin oder Chinolin; siehe Tab. 1. Kupferpulver kann auch nicht durch CuO ersetzt werden. Eine kinetische Analyse [T. Cohen, R. W. Berninger, J. T. Wood, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 837–847] [T. Cohen, R. A. Schambach, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 3189–3191] der Decarboxylierung ergibt eindeutig eine Reaktion erster Ordnung von 1a nach 2a, und der Folgereaktion zu 3a. Die Geschwindigkeitskonstante des ersten ( $k_{1a \rightarrow 2a}$ ) und des zweiten Schritts ( $k_{2a \rightarrow 3a}$ ) sind  $6.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $6.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; siehe Abb. 1. Die aus dem kinetischen Modell berechnete chemische Ausbeute der Reaktion beträgt 75%. Eine optimale Reaktionszeit für die Darstellung von 2a sind 1.5 h. Das Ausgangsmaterial hat dann vollständig abgereagiert und braucht nicht entfernt zu werden. 3a wird chromatographisch abgetrennt.

[0003]  $\text{CO}_2$  wurde als Reaktionsprodukt der Umsetzung von 1a nach 2a nachgewiesen und mit Natronkalk gravimetrisch quantitativ bestimmt (79% bezogen auf die isolierten Decarboxylierungsprodukte). Geringere Nebenprodukte waren das N-methylierte Bisimid 4a (9%) und das Dimethylamid 5a (2%). 4a und 5a konnten unter den Reaktionsbedingungen bei Abwesenheit von Kupferpulver nicht erhalten werden. Die Methylgruppen in 4a und 5a sind keine Fragmente des Rest R in 1a, denn die gleiche Produktverteilung wurde aus dem aromatischen Derivat 1c erhalten.

[0004]  $\text{CO}_2$  wurde als Reaktionsprodukt von 1a nach 2a mit wässriger  $\text{BaCl}_2$  Lösung identifiziert und gravimetisch mit Hilfe von Natronkalk bestimmt: 79%  $\text{CO}_2$  bezogen auf die Decarboxylierungsprodukte. Als weitere Nebenprodukte mit geringerem Anteil wurden das N-methylierte Bisimid 4a (9%) und das Dimethylamid 5a (2%) gefunden. 4a und 5a wurden unter den Reaktionsbedingungen nicht gefunden, wenn kein Kupferpulver zugesetzt war. Die Methylgruppen in 4a und 5a sind keine Fragmente des Substituenten R in 1a, sondern werden aus dem Lösungsmittel gebildet, denn das gleiche Produktverhältnis wurde von dem aromatisch substituierten Ausgangsmaterial 1c erhalten. In geringem Umfang erfolgt die Decarboxylierung unter C-C-Bindungsknüpfung, so dass in Spuren noch ein Bichromophor [H. Langhals, F. Süßmeier, *J. Prakt. Chem.* 1999, 341, 309–311] nachgewiesen werden kann. Insgesamt wurden 91% der Reaktionsprodukte isoliert. Die zusätzlichen Wasserstoffatome in 2, 3 und 5 resultieren nicht aus der Aufarbeitung, denn ein Zusatz von Deuteriumoxid bei der Aufarbeitung führt zu keinerlei Einbau von Deuterium in die Perylen-Kerne der Reaktionsprodukte. Wenn jedoch das Kupferpulver vor der Reaktion mit Deuteriumoxid behandelt wird (90 mg), dann wird die Verbindung 2a mit 80% Deuterium-Einbau in die peri-Positionen erhalten (MS). Alle anderen Positionen des Perylens bleiben komplett undeuteriert. Von dem isolierten 3a waren 18% undeuteriert, 57% monodeuteriert und 25% zweifach in der peri-Position deuteriert. Alle anderen Positionen des Perylen-Gerüsts waren komplett undeuteriert.

[0005] Die freie Carbonsäure 2 reagiert in hohen Ausbeuten mit Thionylchlorid zum Carbonsäurechlorid 6, das ein reaktives Derivat von 2 darstellt. Dieses kann ohne weitere Reinigung für die Fluoreszenz-Markierung von Alkoholen und Aminen eingesetzt werden und bildet dann stark fluoreszierende Carbonsäureester bzw. Carbonsäureamide. So reagiert z. B. 6a mit Diethylamin zu 7a oder es reagiert mit der polymeren Hydroxy-Verbindung Cellulose (Lösungsmittel DMF), so dass z. B. stark fluoreszierende, echte Färbungen erhalten werden, die mit keinem Lösungsmittel entfernt werden können. Sie können nur durch längeres Rückflusskochen mit Methanol entfernt werden (Umesterung).

[0006] Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von 2 liegt zwischen dem nur schwach strukturierten Spektrum von 3 und dem stark strukturierten Spektrum von 8; siehe Abb. 2. Es scheint, dass die Strukturierung der Spektren von den elektronischen Eigenschaften des Carboxyl-Substituenten abhängt: eine stark elektronenziehende Gruppe wie das Carbonsäurechlorid (6a) begünstigt die Strukturierung die in der Reihenfolge: Carbonsäure (2a), Carbonsäureamid (7a) und Wasserstoff (3a) abnimmt. Der molare Absorptionskoeffizient von 2a ist 37000. Das Fluoreszenzspektrum ist spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum und die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 84%. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Farbstoffe geeignete Reagenzien für eine Fluoreszenzmarkierung sind. Das Carbonsäurechlorid ist hierfür ein geeignetes reaktives Derivat und bildet mit Diethylamin das stark fluoreszierende Carbonsäureamid 7a ( $\Phi = 92\%$ ); siehe Abb. 3. Der Methylester fluoresziert ebenfalls stark ( $\Phi = 87\%$ ).

## Experimenteller Teil

65

### Synthese der Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-carbonsäureimide (2)

[0007] Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide (0.34 mmol), Kupferpulver (130 mg, 2.0 mmol) und 3-Picolin (10 ml) wurden 1.5 h unter Stickstoff unter Rückfluß gekocht (komplette Umsetzung von 1, DC-Kontrolle;

Kieselgel, Chloroform). Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure gerührt (100 ml, 2 N) und abgesaugt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet (90°C) und durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Chloroform).

## 9-Carboxy-[N-(1-hexylheptyl)]-perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid (2a)

5

[0008] Ausb. 118 mg (62%) 2a als karminrotes Pulver, Schmp. 233–234°C. –  $R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10 : 1): 0.38. – IR (KBr):  $\bar{v}$  = 3435  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2954 (s), 2856 (s), 1695 (s), 1655 (s), 1615 (m), 1593 (s), 1578 (m), 1508 (w), 1459 (w), 1353 (s), 1294 (w), 1247 (m), 1176 (w), 810 (m), 753 (m), 669 (w). – UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 509.0 nm (37400), 479.4 (31300), 458 sh (18200). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 530 nm (1), 564 (0.55).

10

[0009] Fluoreszenzquantenausbeute ( $c = 0.9610^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup> in CHCl<sub>3</sub>, Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-bis-(dicarboximid) (8a) mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{Aur.}} = 484$  nm) = 84%. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 1.22 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.25 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.19 (m, 1H, CH), 7.76 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 8.43–8.49 (m, 5H), 8.59 (br, 2H), 9.14 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.6, 120.4, 121.0, 121.8, 122.0, 123.8, 126.3, 126.8, 128.5, 128.6, 129.4, 129.6, 131.9, 132.9, 135.4, 134.2, 136.5, 169.6 (COOH). – MS (70 eV): m/z (%) = 548 (9), 547 (23) [M<sup>+</sup>], 530 (4) [M<sup>+</sup>-OH], 367 (10), 366 (47), 367 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>], 321 (8), 320 (7), 85 (15), 83 (25), 55 (10). –

15

C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>4</sub> (547.2):

Berechnet:

C 78.95, H 6.81, N 2.56;

20

Gefunden:

C 78.61, H 6.90, N 2.54.

## 9-Carboxy-N-(1-nonyldecyl)-perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid (2b)

25

[0010] Ausb. 125 mg (59%) 2b als dunkelrotes Pulver, Schmp. 226–227°C. –  $R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1): 0.43. – IR (KBr):  $\bar{v}$  = 3436  $\text{cm}^{-1}$  (br, s), 2923 (s), 2853 (s), 1697 (s), 1656 (s), 1638 (s), 1615 (m), 1592 (s), 1508 (w), 1458 (w), 1419 (w), 1354 (s), 1293 (w), 1249 (m), 1180 (m), 1124 (w), 809 (m), 749 (m), 669 (w). – UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 509 nm (35300), 479.5 (29900), 457 (sh, 16900). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 531 nm (1.00), 563 (0.57). – Fluoreszenzquantenausbeute ( $c = 0.97 \cdot 10^{-6}$  mol/l in CHCl<sub>3</sub>, Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4,9,10-bis-(dicarboximid) mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{Aur.}} = 484$  nm) = 91%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83 (t, 6H), 1.39–1.21 (m, 28H), 1.89 (m, 2H), 2.27 (m, 2H), 5.19 (m, 1H), 7.68 (t, 1H,  $J = 8.1$  Hz), 8.37–8.27 (m, 5H), 8.50 (br, 1H), 8.56 (br, 1H), 9.09 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.1, 21.6, 26.1, 28.3, 28.55, 28.58, 30.9, 31.4, 53.6, 119.8, 120.3, 120.7, 120.8, 122.0, 122.6, 125.1, 125.8, 127.3, 127.5, 128.2, 128.5, 129.9, 130.14, 130.6, 130.9, 131.8, 133.1, 134.2, 135.2, 162.9 (CO), 163.9 (CO), 169.8 (COOH). – MS (70 eV): m/z (%) = 632 (11), 631 (M<sup>+</sup>, 86), 614 (M<sup>+</sup>-OH, 4), 587 (3), 367 (9), 366 (57), 365 (M<sup>+</sup>-C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>, 100), 322 (7), 321 (16), 320 (4). –

30

C<sub>42</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>4</sub> (631.3):

Berechnet:

C 79.84, H 7.82, N 2.22;

40

Gefunden:

C 79.15, H 7.64, N 2.13.

C<sub>42</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>4</sub>:

Berechnet:

631.3662,

45

Gefunden:

631.3679 (MS).

## 9-Carboxy-N-(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid (2c)

50

[0011] Ausb. 110 mg (57%) 2c als hellrotes, Kristallines Pulver, Schmp. > 270°C. –  $R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10 : 1): 0.32. – IR (KBr):  $\bar{v}$  = 3436  $\text{cm}^{-1}$  (br, m), 2963 (m), 1706 (s), 1664 (s), 1593 (s), 1508 (w), 1459 (w), 1411 (w), 1359 (s), 1294 (w), 1248 (m), 1201 (w), 1180 (w), 1121 (w), 812 (m), 756 (m), 735 (w). – UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 510.4 nm (36200), 480.5 (31000), 458 (sh, 17400). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) = 533 nm (1.00), 567 (0.55). – Fluoreszenzquantenausbeute ( $c = 0.92 \cdot 10^{-6}$  mol/l in CHCl<sub>3</sub>, Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4,9,10-bis-(dicarboximide) mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{Aur.}} = 484$  nm) = 86%. – <sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO):  $\delta$  = 1.18 (m, 9H), 1.26 (m, 9H), 7.23 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 7.41 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4J = 2.4 Hz), 7.53 (d, 1H,  $J = 8.5$  Hz), 7.76 (t, 1H,  $J = 8.1$  Hz), 8.19 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz), 8.47 (2d, 2H), 8.70–8.63 (m, 4H), 8.90 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz). – <sup>13</sup>C NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO):  $\delta$  = 31.5, 31.8, 34.5, 35.6, 121.6, 122.1, 122.3, 122.8, 123.8, 125.1, 125.9, 126.3, 128.0, 128.6, 128.7, 128.8, 128.9, 129.1, 129.7, 130.4, 130.8, 131.6, 131.76, 132.1, 132.4, 133.8, 136.1, 137.0, 143.8, 149.8, 164.58, 164.59, 168.6. – MS (70 eV): m/z (%) = 554 (3), 553 (M<sup>+</sup>, 7), 536 (M<sup>+</sup>-OH, 2), 498 (7), 497 (38), 496 (M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 100), 482 (4), 481 (7), 480 (14), 452 (3). –

55

C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub> (553.2):

Berechnet:

C 80.27, H 5.64, N 2.53;

60

Gefunden:

C 78.38, H 5.64, N 2.53. –

C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>:

Berechnet:

553.2253,

65

Gefunden:  
553.2265 (MS).

## N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid-9-carbonsäurechlorid (4a)

[0012] N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid (2a) (100 mg, 0.18 mmol) und Thionylchlorid (10 ml) wurden 4 h unter Rückfluss gekocht, eingedampft (eine kleine Menge Benzol kann als Schlepper zugegeben und erneut abgedampft werden, um Spuren von Thionylchlorid zu entfernen), im Feinvakuum bei 50°C getrocknet und ohne weitere Reinigung verwendet. 4a als dunkelroter Feststoff. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2954 cm<sup>-1</sup> (m), 2925 (s), 2855 (m), 1756 (m), 1698 (s), 1655 (s), 1592 (s), 1506 (w), 1457 (w), 1409 (w), 1351 (s), 1320 (w), 1294 (w), 1245 (m), 1217 (m), 1158 (w), 1096 (w), 90 (w), 840 (w), 808 (m), 771 (m), 751 (m), 678 (w). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (E<sub>rel</sub>) = 512.7 nm (1.00), 487.7 (0.82), 456 sh (0.45), 430 sh (0.19). – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83 (t, 6H), 1.37–1.23 (m, 16H), 1.87 (m, 2H), 2.25 (m, 2H), 5.19 (m, 1H), 7.76 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 8.47–8.39 (m, 4H), 8.64–8.57 (m, 3H), 8.77 (d, 1H, J = 8.6 Hz). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 54.7, 121.5, 121.6, 122.6, 124.0, 127.5, 126.2, 128.4, 129.5, 129.6, 129.8, 130.4, 131.9, 135.1, 135.8, 163.8, 164.8, 167.0. – MS (70 eV): m/z (%) = 567 (29), 566 (25), 565 (76) [M<sup>+</sup>], 548 (9) [M<sup>+</sup>–OH], 531 (7), 530 (8) [M<sup>+</sup>–Cl], 386 (22), 385 (50), 384 (67), 383 (100) [M<sup>+</sup>–C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 350 (10), 349 (38), 348 (94) [383–Cl], 322 (10), 321 (44), 320 (33) [348–CO], 275 (8), 207 (33).

C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>3</sub>Cl:

Berechnet:

565.2383,

Gefunden:

565.2394 (MS).

## N'-Diethyl-N-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid-9-carbonsäureamid (5a)

[0013] Eine Lösung von Diethylamin (0.20 ml, 1.9 mmol) in wasserfreiem 1,4-Dioxan (5 ml) wurde zu einer Lösung von N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid-9-carbonsäurechlorid (4a, hergestellt aus 3a, 100 mg, 0.18 mmol) in wasserfreiem 1,4-dioxane (5 ml) gegeben, 15 min bei Raumtemperatur gerührt, 15 min unter Rückfluss gekocht, abkühlen lassen und mit 2 N HCl angesäuert. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Vakuum getrocknet (KOH), durch zweifache Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Chloroform) und durch räparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Methylchlorid) hochgereinigt. Ausb. 85 mg (83%) 6a als rote, amorphes Pulver, Schmp. 80–81°C. – R<sub>f</sub> (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20 : 1): 0.7. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2954 cm<sup>-1</sup> (m), 2926 (s), 2856 (m), 1693 (s), 1653 (s), 1633 (s), 1592 (s), 1577 (m), 1506 (w), 1461 (m), 1436 (m), 1352 (s), 1319 (m), 1294 (m), 1278 (m), 1245 (m), 1214 (w), 1112 (w), 842 (w), 811 (m), 752 (m). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (ε) = 505.9 nm (35100), 480.5 (33600). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (I<sub>rel</sub>) = 535 nm (1.00), 568 (0.61). – Fluoreszenzquantenausbeute (c = 0.83 106 mol/l in CHCl<sub>3</sub>, Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (8a) mit  $\Phi$  = 100%,  $\lambda_{\text{Aur}}$  = 468 nm) = 92%. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.75 (t, 3H), 0.98 (t, 3H), 1.25–1.16 (m, 16H), 1.34 (t, 3H), 1.80 (m, 2H), 2.19 (m, 2H), 3.10 (m, 2H), 3.52 (br, 1H), 3.79 (br, 1H), 5.12 (m, 1H), 7.72 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 7.40 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 7.50 (t, 1H, J = 7.9 Hz), 8.19 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 8.20 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 8.21 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 8.23 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 8.42 (br, 2H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.1, 14.0, 14.4, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 39.2, 43.2, 54.4, 120.4, 120.5, 121.1, 121.8, 122.8, 123.8, 124.3, 126.4, 127.3, 127.7, 128.0, 129.5, 129.7, 129.7, 130.6, 131.0, 131.8, 136.4, 137.4, 146.02, 165.0, 169.3. – MS (70 eV): m/z (%) = 604 (10), 603 (43), 602 (100) [M<sup>+</sup>], 586 (7), 585 (15) [M<sup>+</sup>–OH], 531 (4), 530 (4), 422 (11), 421 (45), 420 (79) [M<sup>+</sup>–C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 419 (10), 350 (11), 349 (29), 348 (36), 322 (9), 321 (25), 320 (20). –

C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (602.7):

Berechnet:

C 79.70, H 7.69, N 4.65;

Gefunden:

C 78.90, H 7.84, N 4.48.

## N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid-9-methylcarboxylat

[0014] Eine gesättigte Lösung von Diazomethan in Diethylether wurde zu einer Lösung von N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid (2a) (100 mg, 0.18 mmol) in einer Mischung aus Diethylether (15 ml) und Methanol (2 ml) gegeben bis keine weitere Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Die Mischung wurde 15 min gerührt, eingedampft und durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Chloroform). Ausb. 0.85 g (83%) N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid-9-methylcarboxylat feine, hellrote Nadeln, Schmp. 187–188°C. – R<sub>f</sub> (Kieselgel, Chloroform): 0.32. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2926 cm<sup>-1</sup> (s), 2856 (m), 1715 (m), 1694 (s), 1653 (s), 1592 (s), 1507 (w), 1434 (w), 1411 (w), 1354 (s), 1295 (m), 1258 (m), 1203 (m), 1124 (w), 809 (m), 752 (m). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (ε) = 508.0 nm (38800), 479.7 (34000), 455 sh (19000). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (I<sub>rel</sub>) = 531 nm (1.00), 567 (0.55). – Fluoreszenzquantenausbeute (c = 1.01 · 10<sup>-6</sup> mol/l in CHCl<sub>3</sub>, Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (8a) mit  $\Phi$  = 100%,  $\lambda_{\text{Aur}}$  468 nm) = 87%. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83 (t, 6H), 1.39–1.23 (m, 16H), 2.27 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 5.19 (m, 1H), 4.05 (s, 3H), 7.63 (t, 1H, J = 7.7 Hz), 8.14 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.24 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 8.32–8.29 (m, 3H), 8.52 (br, 2H), 8.92 (d, 1H, J = 8.6 Hz). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 52.5, 54.5, 120.7, 121.4, 121.9, 123.6, 126.2, 128.2, 128.3, 128.5, 128.5, 129.1, 129.6, 130.5, 130.9, 131.1, 131.6, 132.0, 132.5, 133.1, 135.43, 136.4, 164.0, 165.07, 167.2. – MS (70 eV): m/z (%) = 562 (13), 561 (35) [M<sup>+</sup>], 544 (7) [M<sup>+</sup>–OH], 409 (3), 380 (13), 379 (100) [M<sup>+</sup>–C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 348 (4), 321 (3), 320 (5). – C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>4</sub> (561.7):

Berechnet:  
C 79.11, H 7.00, N 2.49;  
Gefunden:  
C 78.88, H 6.96, N 2.49.

5

## Nebenprodukte bei der Synthese von 2a

N,N-(Dimethyl)-N<sup>1</sup>-(1-hexylheptyl)-perylen-9-carboxamid-3,4-dicarboximid (5a)

[0015] isoliert durch Säulenchromatographie (siehe oben) als rotes, amorphes Pulver, Schmp.: Erweichung ab ca. 50°C, Schmp. 94/95°C. – R<sub>f</sub> (Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0.04. – IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 2924 cm<sup>-1</sup> (s), 2855 (m), 1693 (s), 1652 (s), 1592 (s), 1577 (m), 1508 (w), 1457 (w), 1390 (w), 1352 (s), 1292 (w), 1245 (w), 1109 (w), 1067 (w), 843 (w), 811 (w), 753 (w). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.81 (t, 6H), 1.29–1.19 (m, 16H), 1.82 (m, 2H), 2.23 (m, 2H), 2.86 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 5.15 (m, 1H), 7.49 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 7.58 (t, 1H, J = 7.9 Hz), 7.78 (d, 1H, J = 8.2 Hz), 8.33 (m, 4H), (8.51 m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.0, 22.6, 26.9, 29.23, 31.8, 32.4, 34.9, 38.8, 54.5, 120.5, 120.6, 121.4, 121.9, 122.8, 123.8, 124.9, 126.5, 127.6, 127.86, 128.1, 129.7, 129.8, 130.0, 130.6, 131.1, 131.9, 136.1, 136.5, 137.0, 164.0, 165.1, 169.9. – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 505.1 nm (34900), 479.6 (33100), 457.5 (sh, 21000). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (I<sub>rel</sub>) = 533 nm (1), 568 (0.6). – Fluoreszenzquantenausbeute ( $c = 1.1 \cdot 10^6$  mol/l in CHCl<sub>3</sub>, Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (8a) mit  $\phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{Amp.}} = 484$  nm) = 80%. – MS (70 eV): m/z (%) = 576 (6), 575 (28), 574 (77) [M<sup>+</sup>], 557 (12) [M<sup>+</sup>-OH], 394 (10), 393 (50), 392 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 349 (15), 348 (46) [392-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N], 321 (15), 320 (17) [348-CO], 275 (4). –

C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (574.7):

Berechnet:

C 79.41, H 7.37, N 4.87;

Gefunden:

C 79.20, H 7.41, N 4.91.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

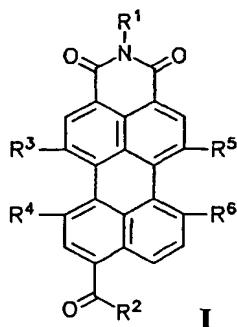
55

60

65

## Gegenstand der Erfindung

## 1. Perylentricarbonsäureimid-Derivate der allgemeinen Formel I



in der R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sein können. R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> steht für Wasserstoff oder ein bis sechs, vorzugsweise ein bis drei, Reste wie beispielsweise isocyclische aromatischen Reste. R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> bedeutet dann jeweils vorzugsweise einen mono- bis tetracyclischen, insbesondere mono- oder bicyclischen Rest, wie Phenyl, Diphenyl Naphthyl oder Anthryl. Bedeuten R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> heterocyclischen aromatischen Reste, dann vorzugsweise mono- bis tricyclische Reste. Diese Reste können rein heterocyclisch sein oder einen heterocyclischen Ring und einen oder mehrere ankondensierte Benzolringe enthalten. Beispiele von heterocyclischen aromatischen Resten sind Pyridyl, Pyri-

midyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Furanyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Chinolyl, Isochinolyl, Coumarinyl, Benzofuranyl, Ben-zimidazolyl, Benzoxazolyl, Dibenzfuranyl, Benzothiophenyl, Dibenzothiophenyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Indazolyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl, Cinnolyl, Chinazolyl, Chinoxalyl, Phthalazinyl, Phthalazindionyl, Phthalimidyl, Chromonyl, Naphtholactamyl, Benzopyridonyl, ortho-Sulfonyimidyl, Maleinimidyl, Naphtharidinyl, Benzimidazolonyl, Benzoxazolonyl, Benzthiazolonyl, Benzthiazolinyl, Chinazolonyl, Pyrimidyl, Chinoxalonyl, Phthalazonyl, Dioxapyrinidinyl, Pyridonyl, Isochinolonyl, Isothiazolyl, Ben-zisoxazolyl, Benzisothiazolyl, Indazolonyl, Acridinyl, Acridonyl, Chinazolindionyl, Benzoxazindionyl, Benzoxazinonyl und Phthalimidyl. Sowohl die isocyclischen wie die heterocyclischen aromatischen Reste können die folgenden üblichen nicht wasserlöslich machenden Substituenten aufweisen, die auch R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> bedeuten können, wie

a) Ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen oder Cycloalkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, -OCOR<sup>7</sup>, -OR<sup>8</sup>, -OCOOR<sup>9</sup>, -CON(R<sup>10</sup>)(R<sup>11</sup>) oder -OCONHR<sup>12</sup>, worin R<sup>7</sup> bis R<sup>12</sup> Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder -O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C<sub>3</sub> bis C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>20</sub> und C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R<sup>7</sup> bis R<sup>12</sup> zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R<sup>8</sup> bis R<sup>13</sup> einen 5-6gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder

Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinolyl- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste. Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt, unverzweigt oder cyclisch sein und vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylno-

nyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxyethyl oder

Benzyl oder Cycloalkyl mit C<sub>3</sub> bis C<sub>20</sub>.

c) Die Gruppe -OR<sup>13</sup>, worin R<sup>13</sup> Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C<sub>3</sub> bis C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>20</sub>, und C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R<sup>13</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von R<sup>13</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylno-

nyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxyethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclo-

dodecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloecosanyl, Cyclotetraecosanyl, Thienyl oder Pyranyl methyl.

e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>), worin R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seiengenannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, n-Propylamino, Di-n-propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Di-n-butylamino, sec-Butylamino, Di-sec-butylamino, tert-Butylamino, tert-Amylamino, n-Hexylamino, Di-n-hexylamino, 1,1,3,3-Tetramethylbutylamino, n-Heptylamino, Di-n-heptylamino, n-Octylamino, Di-n-octylamino, n-Nonyl, Di-n-nonylamino, n-Decylamino, Di-n-decylamino, n-Undecylamino, Di-n-undecylamino, n-Dodecylamino, Di-n-dodecylamino, n-Octadecylamino, 1-Etylpropylamino, 1-Propylbutylamino, 1-Butylpentylamino, 1-Pentylhexylamino, 1-Hexylheptylamino, 1-Heptyloctylamino, 1-Octylnonylamino, 1-Nonyldecylamino, 1-Decylundecylamino, 1-Ethylbutylamino, 1-Ethylpentylamino, 1-Ethylheptylamino, 1-Ethylnonylamino, Hydroxymethylamino, Dihydroxymethylamino, 2-Hydroxyethyl, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Trifluormethylamino, Trifluorethylamino, Cyanomethylamino, Methoxycarbonylmethylamino, Acetoxyethylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Phenylamino, Diphenylamino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohexadecylamino, Cycloecosanyl amino, Cyclotetraecosanyl amino, Thienylamino oder Pyranyl methylamino, Piperidyl oder Morpholyl.

g) Die Gruppe der Formel -COR<sup>16</sup>, worin R<sup>16</sup> die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>16</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetra-

methybutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Etylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxyethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloecosanyl, Cyclotetraecosanyl, Thienyl oder Pyranyl methyl, Benzyl oder Furfuryl.

h) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>17</sup>)COR<sup>18</sup>, worin R<sup>17</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat, R<sup>18</sup> Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tet-

5 rameethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Etylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octynonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Tri-  
10 fluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohe-  
15 xadecyl, Cycloecosanyl, Cyclotetracosanyl, Thietyl oder Pyranyl methyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R<sup>16</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele seien genannt: Acetylarnino, Propionylarnino, Butyrylarnino, Benzoylarnino, p-Chlorbenzoylarnino, p-Methylben-  
10 zoylarnino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylarnino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phtha-  
limido.

15 i) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>19</sup>)COOR<sup>20</sup>, worin R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen -NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -NHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, oder -NHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> genannt.

20 j) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>21</sup>)CON(R<sup>22</sup>)(R<sup>23</sup>), worin R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup> die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido.

25 k) Die Gruppe der Formel -NSO<sub>2</sub>R<sup>24</sup>, worin R<sup>24</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylarnino, Phenylsulfonylarnino, p-Tolylsulfonylarnino oder 2-Naphthylsulfonylarnino.

30 l) Die Gruppen der Formel -SO<sub>2</sub>R<sup>25</sup> oder -SOR<sup>26</sup>, worin R<sup>25</sup> oder R<sup>26</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

35 m) Die Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>OR<sup>27</sup>, worin R<sup>27</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>28</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl.

40 n) Die Gruppe der Formel -CON(R<sup>28</sup>)(R<sup>29</sup>), worin R<sup>28</sup> und R<sup>29</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcar-  
45 bamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperidylcarbamoyl.

50 o) Die Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>NR<sup>30</sup>(R<sup>31</sup>), worin R<sup>30</sup> und R<sup>31</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholylsulfamoyl.

55 p) Die Gruppe der Formel -N=N-R<sup>32</sup>, worin R<sup>32</sup> den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R<sup>32</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R<sup>32</sup> seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.

60 q) Die Gruppe der Formel -OCOR<sup>33</sup> worin R<sup>33</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>33</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

65 r) Die Gruppe der Formel -OCONHR<sup>34</sup>, worin R<sup>34</sup> die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R<sup>34</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.

R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> können Wasserstoff und ein bis vier der folgenden Reste bedeuten

70 a) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

75 b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht wasserlöslich machende Substituen-  
ten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, OCOR<sup>35</sup>, OR<sup>36</sup>, OCCOR<sup>37</sup>, CONR<sup>38</sup>(R<sup>39</sup>), oder

80 OCONHR<sup>40</sup>, worin R<sup>35</sup> Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder -O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> und R<sup>40</sup> Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>12</sub>-, C<sub>15</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>20</sub>- und C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R<sup>38</sup> und R<sup>39</sup> zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R<sup>35</sup> bis R<sup>40</sup> ei-  
85 nen 5-6gliedrigen Ring oder auch Heteroringe bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyran-  
ring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Ben-  
90 zimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinolyl- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Iso-  
chinolylreste. Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl ver-  
zweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders be-  
vorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

95 Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-  
Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octynonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-  
100 Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C<sub>3</sub> bis C<sub>20</sub>.

105 c) Die Gruppe -OR<sup>39</sup>, worin R<sup>39</sup> Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C<sub>3</sub> bis C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>12</sub>-, C<sub>15</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>20</sub>- und C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R<sup>41</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von R<sup>41</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-  
Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octynonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-

Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C<sub>3</sub> bis C<sub>20</sub>, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloicosanyl, Cyclotetraicosanyl, Thienyl oder Pyranylmethyl.

5 e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>42</sup>)(R<sup>43</sup>), worin R<sup>42</sup> und R<sup>43</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, n-Propylamino, Di-n-propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Di-n-butylamino, sec-Butylamino, Di-sec-butylamino, tert-Butylamino, tert-Amylamino, n-Hexylamino, Di-n-hexylamino, 1,1,3,3-Tetramethylbutylamino, n-Heptylamino, Di-n-heptylamino, n-Octylamino, Di-n-octylamino, n-Nonyl, Di-n-nonylamino, n-Decylamino, Di-n-decylamino, n-Undecylamino, Di-n-undecylamino, n-Dodecylamino, Di-ndodecylamino, n-Octadecylamino, 1-Etylpropylamino, 1-Propylbutylamino, 1-Butylpentylamino, 1-Pentylhexylamino, 1-Hexylheptylamino, 1-Heptyloctylamino, 1-Octylheptylamino, 1-Nonyldecylamino, 1-Decylundecylamino, 1-Ethylbutylamino, 1-Ethylpentylamino, 1-Ethylheptylamino, 1-Ethylnonylamino, Hydroxymethylamino, Dihydroxymethylamino, 2-Hydroxyethyl, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Trifluormethylamino, Trifluorethylamino, Cyanomethylamino, Methoxycarbonylmethylamino, Acetoxymethylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Phenylamino, Diphenylamino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m-, oder p-Methylphenylamino, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohexadecylamino, Cycloicosanylamino, Cyclotetraicosanylamino, Thienylamino oder Pyranylmethylamino, Piperidyl oder Morpholyl

20 g) Die Gruppe der Formel -COR<sup>44</sup>, worin R<sup>44</sup> die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>44</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C<sub>3</sub> bis C<sub>20</sub>, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloicosanyl, Cyclotetraicosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

30 h) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>45</sup>)COR<sup>46</sup>, worin R<sup>45</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat, R<sup>45</sup> Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C<sub>3</sub> bis C<sub>20</sub>, Phenyl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloicosanyl, Cyclotetraicosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R<sup>46</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoyleamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Aminophthalimido).

i) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>47</sup>)COOR<sup>48</sup>, worin R<sup>47</sup> und R<sup>48</sup> die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen -NHCOOCH<sub>3</sub>, -NHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, oder -NHCOOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> genannt.

45 j) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>49</sup>)CON(R<sup>50</sup>)(R<sup>51</sup>), worin R<sup>49</sup>, R<sup>50</sup> und R<sup>51</sup> die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4,-Dimethylphenylureido.

k) Die Gruppe der Formel -NHSO<sub>2</sub>R<sup>52</sup>, worin R<sup>52</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino

50 l) Die Gruppen der Formel -SO<sub>2</sub>R<sup>53</sup> oder -SOR<sup>54</sup>, worin R<sup>53</sup> oder R<sup>54</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

m) Die Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>OR<sup>55</sup>, worin R<sup>55</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>55</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl.

55 n) Die Gruppe der Formel -CON(R<sup>56</sup>)(R<sup>57</sup>), worin R<sup>56</sup> und R<sup>57</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperidylcarbamoyl.

o) Die Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>N(R<sup>58</sup>)(R<sup>59</sup>), worin R<sup>58</sup> und R<sup>59</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholylsulfamoyl.

60 p) Die Gruppe der Formel -N=N-R<sup>60</sup>, worin R<sup>60</sup> den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R<sup>60</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R<sup>60</sup> seien genannt: die Acetoacetaryl-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.

q) Die Gruppe der Formel -OCOR<sup>61</sup>, worin R<sup>61</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>61</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

r) Die Gruppe der Formel -OCONHR<sup>62</sup>, worin R<sup>62</sup> die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R<sup>62</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.

2. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide zu I mono-

# DE 100 38 672 A 1

decarboxyliert werden. Bevorzugte Decarboxylierungsmittel sind Metalle, am meisten bevorzugt wird Kupfer, insbesondere in Form von Kupferpulver, aber auch verschiedene Kupferlegierungen sind denkbar, insbesondere Legierungen mit Zink und mit Zinn.

3. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung nach 2 unter Verwendung von Solvenzien vorgenommen wird. Bevorzugte Solvenzien sind aromatische Amine, hier insbesondere 3-Picolin. 5

4. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung nach 2 unter erhöhter Temperatur vorgenommen wird. Bevorzugte Temperaturen sind 50 bis 350°C, am meisten bevorzugt werden Temperaturen zwischen 120 und 160°C.

5. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsverlauf nach 2 chromatographisch verfolgt wird, bevorzugt dünnenschichtchromatographisch. 10

6. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass unter 1 genannte Carbonsäuren aktiviert und dann zu Markierungszwecken eingesetzt werden. Bevorzugte Aktivierungsmethoden sind die Überführung der Carbonsäuren in die Carbonsäurehalogenide, insbesondere die Carbonsäurechloride, -bromide und -iodide, oder die Überführung in die Imidazolide. Weitere Aktivierungsmethoden basieren auf der Verwendung von Carbodiimide, insbesondere Dicyclohexylcarbodiimid. 15

7. Verwendung der Substanzen nach 1 als Farbstoffe.

8. Verwendung der Substanzen nach 1 als Fluoreszenzfarbstoffe.

9. Anwendung der Farbstoffe von 1 zur Masse-Färbung von Polymeren. Beispiele sind Materialien aus Polyvinylchlorid, Celluloseacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyurethanen, Polyimiden, Polybenzimidazolen, Melaminharzen, Silikonen, Polyester, Polyethern, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polychlorbutadien oder Polylsopren bzw. die Copolymeren der genannten Monomeren. 20

10. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Kupenfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Naturstoffen. Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z. B. Rößhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie z. B. die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon). 25

11. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Beizenfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Naturstoffen. Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z. B. Rößhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie z. B. die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon). Bevorzugte Salze zum Beizen sind Aluminium-, Chrom- und Eisensalze. 30

12. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbmittel, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichsstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

13. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Pigmentfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichsstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke. 35

14. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Pigmente in der Elektrophotographie: z. B. für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laserdrucker ("Non-Impact-Printing").

15. Anwendung der Farbstoffe von 1 für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke, wobei die große chemische und photochemische Beständigkeit und ggf. auch die Fluoreszenz der Substanzen von Bedeutung ist. Bevorzugt ist dies für Schecks, Scheckkarten, Geldscheine, Coupons, Dokumente, Ausweispapiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbbeindruck erzielt werden soll. 40

16. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Zusatz zu anderen Farben, verwendet werden, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne.

17. Anwendung der Farbstoffe von 1 zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Fluoreszenz verwendet werden, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, z. B. auch für das Recycling von Kunststoffen. 45

18. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen verwendet werden, bevorzugt sind alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes.

19. Anwendung der Farbstoffe von 1 zur Frequenzumsetzung von Licht verwendet werden, z. B. um aus kurzwelligem Licht längerwelliges, sichtbares Licht zu machen.

20. Anwendung der Farbstoffe von 1 in Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z. B. passive Anzeigeelemente, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln. 50

21. Anwendung der Farbstoffe von 1 in Tintenstrahldruckern, bevorzugt in homogener Lösung als fluoreszierende Tinte.

22. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien.

23. Anwendung der Farbstoffe von 1 für Feststoff-Fluoreszenz-Markierungen. 55

24. Anwendung der Farbstoffe von 1 für dekorative Zwecke.

25. Anwendung der Farbstoffe von 1 für künstlerische Zwecke.

26. Anwendung der Farbstoffe von 1 zu Tracer-Zwecken, z. B. in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft. Hierbei können die Farbstoffe kovalent mit Substraten verknüpft sein oder über Nebenvalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (Adsorption). 60

27. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analys. Chem. 1985, 320, 361).

28. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe in Szintillatoren.

29. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen.

30. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenz-Solarkollektoren (siehe H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. hab. 1980, 28, 716). 65

31. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenzaktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 1977, 26, 6).

# DE 100 38 672 A 1

32. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.

33. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Materialprüfung, z. B. bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.

5 34. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.

35. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Photoleitern.

36. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in fotografischen Verfahren.

10 37. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, z. B. in Fluoreszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.

38. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern z. B. in Form einer Epitaxie.

15 39. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Chemilumineszenzsystemen, z. B. in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmunoassays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.

40. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schriftzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen Produkten, zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll.

20 41. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Fluoreszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen.

42. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern.

43. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe in Farbstoff-Lasern als Q-Switch Schalter.

25 44. Anwendung der Farbstoffe von 1 als aktive Substanzen für eine nichtlineare Optik, z. B. für die Frequenzverdopplung und die Frequenzverdreifachung von Laserlicht.

45. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Rheologieverbesserer.

30

35

40

45

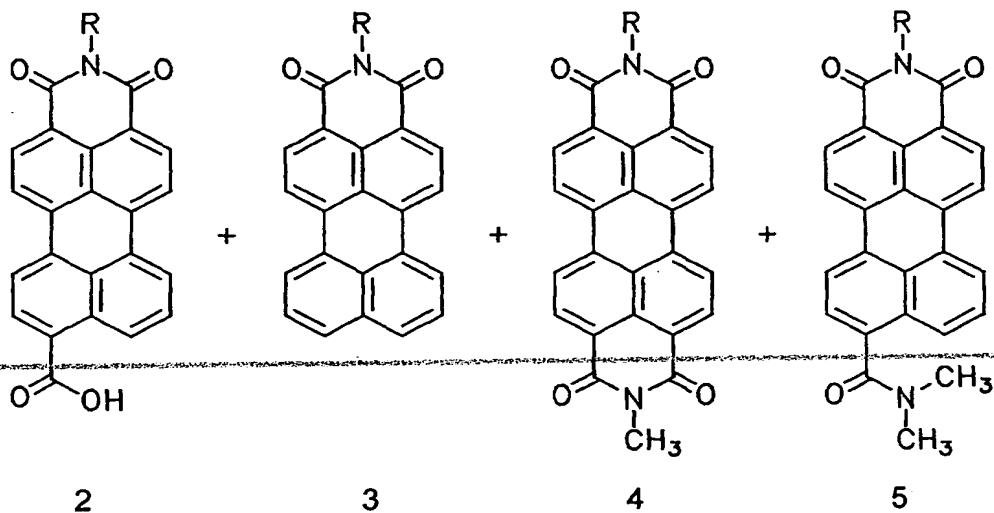
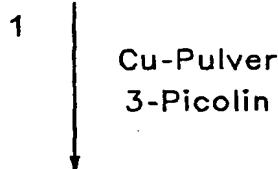
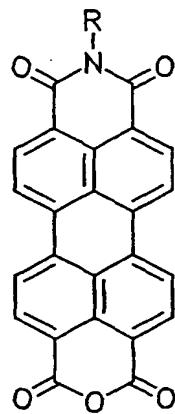
50

55

60

65

Schema 1



1 - 9	R
a	CH(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>2</sub>
b	CH(C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>2</sub>
c	2,5-Di- <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>

Schema 2



Schema 3

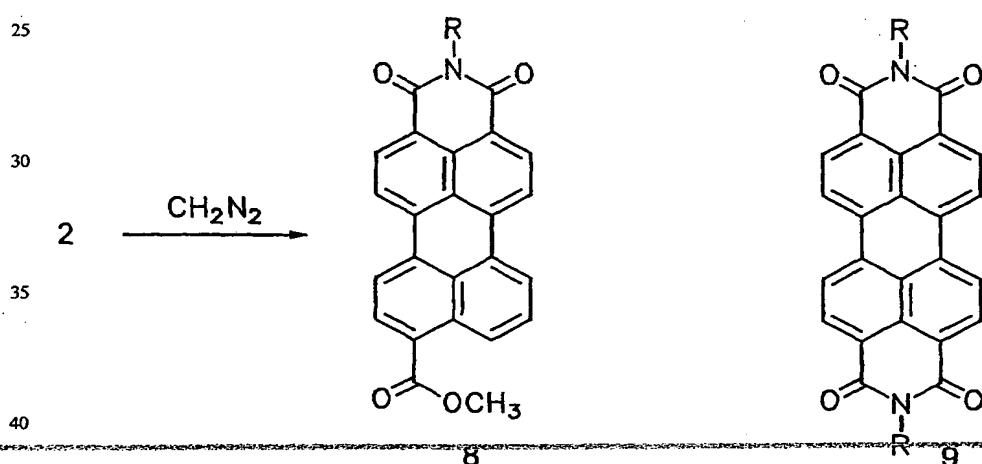
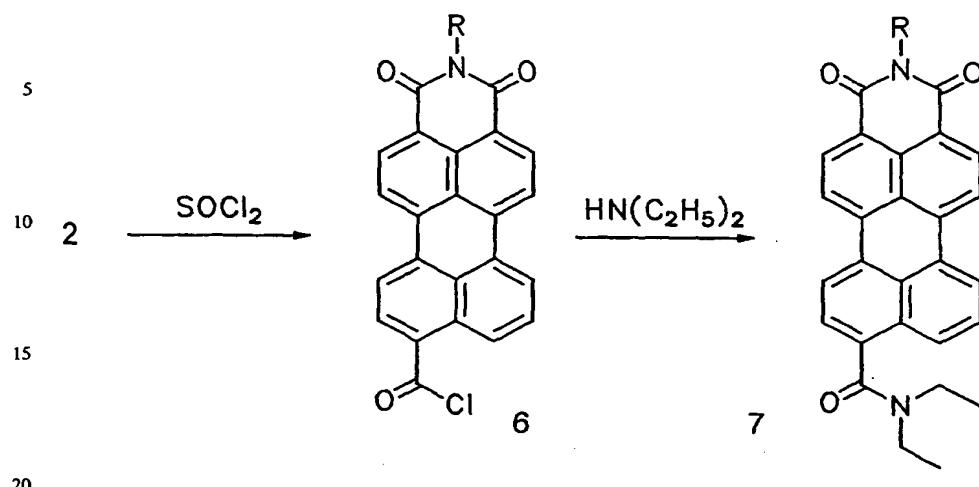


Tabelle 1

Synthese von 2a<sup>[a]</sup>

Reaktion Zeit [h]	Solvans	Reaktion Temperatur [°C]	Ausb.			5 10 15 20 25 30 35
			1a	2a	3a	
1	3-Picolin	Rückfl. (143)	5	50	11	
1.5	3-Picolin <sup>[b]</sup>	Rückfl. (143)	-	62	18	
2	3-Picolin	Rückfl. (143)	-	58	23	
3	3-Picolin <sup>[c]</sup>	Rückfl. (143)	-	42	28	
5	3-Picolin	Rückfl. (143)	-	31	57	
20	3-Picolin	Rückfl. (143)	-	6	65	
4	4-Picolin	Rückfl. (~150)	-	11	17	
3	2-Picolin	Rückfl. (~120)	95	-	-	
5	Chinolin	190	58	-	33	
5	Chinolin <sup>[d]</sup>	190	50	-	42	
20	Chinolin <sup>[d]</sup>	190	40	-	42	
4	3-Picolin <sup>[d]</sup>	Rückfl. (143)	30	-	2	

<sup>[a]</sup> 0.17 mmol 1a und 1.0 mmol Kupferpulver in 5 ml Solvens. - <sup>[b]</sup> 2% 4 und 9% 5 wurden gebildet. - <sup>[c]</sup> 7% 4 und 7% 5 wurden gebildet. - <sup>[d]</sup> 1.38 mmol CuO an Stelle von Kupferpulver.

## Bezugszeichenliste

## Abb. 1.

[0018] Reaktionskinetische Analyse der Decarboxylierung von 1a (· · ·, ▲) über 2a (▨ ·) zu 3a (---, ♦) (Cu-Pulver, rückflusskochendes 3-Picolin, Reaktionsbedingungen entsprechend der allgemeinen Vorschrift). Von links nach rechts relative Konzentrationen von 1a, 2a bzw. 3a.

## Abb. 2.

[0019] UV/Vis Absorptionsspektren in Chloroform: von oben nach unten 9a (· · ·), 3a (▨ ·) und 2a (---). Korrigiertes Fluoreszenzspektrum von 2a (---) rechts.

## Abb. 3.

[0020] UV/Vis Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 5a in Chloroform.

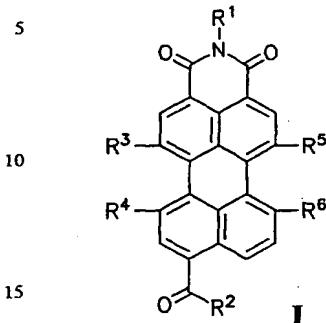
## Schema 1

[0021] Synthese von 2a.

## Schema 2

[0022] Schrittweise Decarboxylierung von 1a.

## 1. Perylentricarbonsäureimid-Derivate der allgemeinen Formel I,



in der R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sein können. R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> steht für Wasserstoff oder ein bis sechs, vorzugsweise ein bis drei, Reste wie beispielsweise isocyclische aromatischen Reste. R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> bedeutet dann jeweils vorzugsweise einen mono- bis tetracyclischen, insbesondere mono- oder bicyclischen Rest, wie Phenyl, Diphenyl Naphthyl oder Anthryl. Bedeuten R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> heterocyclischen aromatischen Reste, dann vorzugsweise mono- bis tricyclische Reste. Diese Reste können rein heterocyclisch sein oder einen heterocyclischen Ring und einen oder mehrere ankondensierte Benzolringe enthalten. Beispiele von heterocyclischen aromatischen Resten sind Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Furanyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Chinolyl, Isochinolyl, Coumarinyl, Benzofuranyl, Ben-

25 zimidazolyl, Benzoxazolyl, Dibenzfuranyl, Benzo thiophenyl, Dibenzothiophenyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isooxazolyl, Thiazolyl, Indazolyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl, Cinnolyl, Chinazolyl, Chinox-  
30 alyl, Phthalazinyl, Phthalazindionyl, Phthalimidyl, Chromonyl, Naphtholactamyl, Benzopyridonyl, ortho-Sulfonyl-  
35 imidyl, Maleinimidyl, Naphtharidinyl, Benzimidazolonyl, Benzoazolonyl, Benzthiazolonyl, Benzthiazolinyl, Chin-  
40 azolonyl, Pyrimidyl, Chinoxalonyl, Phthalazonyl, Dioxapyrindinyl, Pyridonyl, Isochinolonyl, Isothiazolyl, Ben-  
45 zisoxazolyl, Benzisothiazolyl, Indazolonyl, Acridinyl, Acridonyl, Chinazolindionyl, Benzoazindionyl, Benzo-  
50 xazinyl und Phthalimidyl. Sowohl die isocyclischen wie die heterocyclischen aromatischen Reste können die fol-  
genden üblichen nicht wasserlöslich machenden Substituenten aufweisen, die auch R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> bedeuten können, wie

a) Ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen oder Cycloalkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, -OCOR<sup>7</sup>, -OR<sup>8</sup>, -OCOOR<sup>9</sup>, -CON(R<sup>10</sup>)(R<sup>11</sup>) oder -OCONHR<sup>12</sup>, worin R<sup>7</sup> bis R<sup>12</sup> Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder -O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>12</sub>-, C<sub>15</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>20</sub>- und C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R<sup>7</sup> bis R<sup>12</sup> zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R<sup>8</sup> bis R<sup>13</sup> einen 5-6gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinolyl- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste. Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt, unverzweigt oder cyclisch sein und vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

50 Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluoreethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxyethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C<sub>3</sub> bis C<sub>20</sub>.

55 c) Die Gruppe -OR<sup>13</sup>, worin R<sup>13</sup> Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C<sub>3</sub> bis C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>12</sub>-, C<sub>15</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>20</sub>- und C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R<sup>13</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von R<sup>13</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluoreethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxyethyl, Benzyl, Phenyl,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Chlorphenyl,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclo-  
60 dodecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloicosanyl, Cyclotetraicosanyl, Thienyl oder Pyranyl methyl.

65 e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>), worin R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele

seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, n-Propylamino, Di-n-propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Di-n-butylamino, sec-Butylamino, Di-sec-butylamino, tert-Butylamino, tert-Amylamin, n-Hexylamino, Di-n-hexylamino, 1,1,3,3-Tetramethylbutylamino, n-Heptylamino, Di-n-heptylamino, n-Octylamino, Di-n-octylamino, n-Nonyl, Di-n-nonylamino, n-Decylamino, Di-n-decylamino, n-Undecylamino, Di-n-undecylamino, n-Dodecylamino, Di-ndodecylamino, n-Octadecylamino, 1-Etylpropylamino, 1-Propylbutylamino, 1-Butylpentylamino, 1-Pentylhexylamino, 1-Hexylheptylamino, 1-Heptyloctylamino, 1-Octylnonylamino, 1-Nonyldecylamino, 1-Decylundecylamino, 1-Ethylbutylamino, 1-Ethylpentylamino, 1-Ethylheptylamino, 1-Ethylnonylamino, 1-Ethylundecylamino, Hydroxymethylamino, Dihydroxymethylamino, 2-Hydroxyethyl, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Trifluormethylamino, Trifluorethylamino, Cyanomethylamino, Methoxycarbonylmethylamino, Acetoxymethylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Phenylamino, Diphenylamino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohexadecylamino, Cycloecicosanylarnino, Cyclotetraecicosanylarnino, Thienylamino oder Pyranylarnino, Piperidyl oder Morpholyl.

5 g) Die Gruppe der Formel -COR<sup>16</sup>, worin R<sup>16</sup> die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>16</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Etylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloecicosanyl, Cyclotetraecicosanyl, Thienyl oder Pyranylarnino, Benzyl oder Furfuryl.

10 h) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>17</sup>)COR<sup>18</sup>, worin R<sup>17</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat, R<sup>18</sup> Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Etylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloecicosanyl, Cyclotetraecicosanyl, Thienyl oder Pyranylarnino oder Furfuryl. In den Definitionen von R<sup>16</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylarnino, Propionylarnino, Butyrylarnino, Benzoylarnino, p-Chlorbenzoylarnino, p-Methylbenzoylarnino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylarnino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.

15 i) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>19</sup>)COOR<sup>20</sup>, worin R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen -NHCOOCH<sub>3</sub>, -NHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, oder -NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> genannt.

20 j) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>21</sup>)CON(R<sup>22</sup>)(R<sup>23</sup>), worin R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> und R<sup>24</sup> die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido.

25 k) Die Gruppe der Formel -NHSO<sub>2</sub>R<sup>24</sup>, worin R<sup>24</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylarnino, Phenylsulfonylarnino, p-Tolylsulfonylarnino oder 2-Naphthylsulfonylarnino.

30 l) Die Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>P<sup>25</sup> oder -SOP<sup>26</sup>, worin P<sup>25</sup> oder P<sup>26</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

35 m) Die Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>R<sup>27</sup>, worin R<sup>27</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>28</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl.

40 n) Die Gruppe der Formel -CON(R<sup>25</sup>)(R<sup>29</sup>), worin R<sup>28</sup> und R<sup>29</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperidylcarbamoyl.

45 o) Die Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>N(R<sup>30</sup>)(R<sup>31</sup>), worin R<sup>30</sup> und R<sup>31</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholylsulfamoyl.

50 p) Die Gruppe der Formel -N=N-R<sup>32</sup>, worin R<sup>32</sup> den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R<sup>32</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R<sup>32</sup> seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.

55 q) Die Gruppe der Formel -OCOR<sup>33</sup> worin R<sup>33</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>33</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, zu- oder p-Chlorphenyl.

60 r) Die Gruppe der Formel -OCONHR<sup>34</sup>, worin R<sup>34</sup> die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R<sup>34</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.

R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> können Wasserstoff und ein bis vier der folgenden Reste bedeuten

65 a) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, -OCOR<sup>35</sup>, -OR<sup>36</sup>, -OCOOR<sup>37</sup>, -CON(R<sup>38</sup>)(R<sup>39</sup>) oder -OCONHR<sup>40</sup>, worin R<sup>35</sup> Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder -O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> und R<sup>40</sup> Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C<sub>3</sub> bis C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>20</sub> und C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl sub-

stituiertes Phenyl bedeuten, oder worin  $R^{38}$  und  $R^{39}$  zusammen mit jeweils einem der anderen Reste  $R^{35}$  bis  $R^{40}$  einen 5-6gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinolyl- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste. Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit  $C_3$  bis  $C_{20}$ .

c) Die Gruppe -OR<sup>39</sup>, worin  $R^{39}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl,  $C_3$  bis  $C_{24}$ -Cycloalkyl, bevorzugt  $C_5$ -,  $C_6$ -,  $C_{12}$ -,  $C_{15}$ -,  $C_{20}$ -, und  $C_{24}$ -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von  $R^{41}$  vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von  $R^{41}$  seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit  $C_3$  bis  $C_{20}$ , Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Oyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloicosanyl, Cyclotetraicosanyl, Thienyl oder Pyranylmethyl.

e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel -N( $R^{42}$ )( $R^{43}$ ), worin  $R^{42}$  und  $R^{43}$  die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, n-Propylamino, Di-n-propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Di-n-butylamino, sec-Butylamino, Di-sec-butylamino, tert-Butylamino, tert-Amylamino, n-Hexylamino, Di-n-hexylamino, 1,1,3,3-Tetramethylbutylamino, n-Heptylamino, Di-n-heptylamino, n-Octylamino, Di-n-octylamino, n-Nonyl, Di-n-nonylamino, n-Decylamino, Di-n-decylamino, n-Undecylamino, Di-n-undecylamino, n-Dodecylamino, Di-n-dodecylamino, n-Octadecylamino, 1-Ethylpropylamino, 1-Propylbutylamino, 1-Butylpentylamino, 1-Pentylhexylamino, 1-Hexylheptylamino, 1-Heptyloctylamino, 1-Octylnonylamino, 1-Nonyldecylamino, 1-Decylundecylamino, 1-Ethylbutylamino, 1-Ethylpentylamino, 1-Ethylheptylamino, 1-Ethylnonylamino, Hydroxymethylamino, Dihydroxymethylamino, 2-Hydroxyethyl, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Trifluormethylamino, Trifluorethylamino, Cyanomethylamino, Methoxycarbonylmethylamino, Acetoxymethylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Phenylamino, Diphenylamino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m-, oder p-Methylphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohexadecyl, Cycloicosanyl, Cyclotetraicosanyl, Thienylamino oder Pyranylmethylamino, Piperidyl oder Morpholyl

g) Die Gruppe der Formel -COR<sup>44</sup>, worin  $R^{44}$  die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für  $R^{44}$  seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit  $C_3$  bis  $C_{20}$ , Phenyl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloicosanyl, Cyclotetraicosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

h) Die Gruppe der Formel -N( $R^{45}$ )COR<sup>46</sup>, worin  $R^{45}$  die unter b) angegebene Bedeutung hat,  $R^{45}$  Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit  $C_3$  bis  $C_{20}$ , Phenyl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloicosanyl, Cyclotetraicosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl. In den Definitionen von  $R^{46}$  vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.

i) Die Gruppe der Formel -N( $R^{47}$ )COOR<sup>48</sup>, worin  $R^{47}$  und  $R^{48}$  die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen -NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -NHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, oder -NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> genannt.

j) Die Gruppe der Formel -N( $R^{49}$ )CON( $R^{50}$ )( $R^{51}$ ), worin  $R^{49}$ ,  $R^{50}$  und  $R^{51}$  die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphen-

ylureido.

k) Die Gruppe der Formel  $-\text{NHSO}_2\text{R}^{52}$ , worin  $\text{R}^{52}$  die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino

l) Die Gruppen der Formel  $-\text{SO}_2\text{R}^{53}$  oder  $-\text{SOR}^{54}$ , worin  $\text{R}^{53}$  oder  $\text{R}^{54}$  die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

m) Die Gruppe der Formel  $-\text{SO}_2\text{OR}^{55}$ , worin  $\text{R}^{55}$  die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für  $\text{R}^{55}$  seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl.

n) Die Gruppe der Formel  $-\text{CON}(\text{R}^{56})(\text{R}^{57})$ , worin  $\text{R}^{56}$  und  $\text{R}^{57}$  die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperidylcarbamoyl.

o) Die Gruppe der Formel  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{58})(\text{R}^{59})$ , worin  $\text{R}^{58}$  und  $\text{R}^{59}$  die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholylsulfamoyl.

p) Die Gruppe der Formel  $-\text{N}=\text{N}-\text{R}^{60}$ , worin  $\text{R}^{60}$  den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von  $\text{R}^{60}$  vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für  $\text{R}^{60}$  seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.

q) Die Gruppe der Formel  $-\text{OCOR}^{61}$ , worin  $\text{R}^{61}$  die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für  $\text{R}^{61}$  seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

r) Die Gruppe der Formel  $-\text{OCONHR}^{62}$ , worin  $\text{R}^{62}$  die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für  $\text{R}^{62}$  seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.

2. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide zu I monodecarboxyliert werden. Bevorzugte Decarboxylierungsmittel sind Metalle, am meisten bevorzugt wird Kupfer, insbesondere in Form von Kupferpulver, aber auch verschiedene Kupferlegierungen sind denkbar, insbesondere Legierungen mit Zink und mit Zinn.

3. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung nach 2 unter Verwendung von Solvenzien vorgenommen wird. Bevorzugte Solvenzien sind aromatische Amine, hier insbesondere 3-Picolin.

4. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung nach 2 unter erhöhter Temperatur vorgenommen wird. Bevorzugte Temperaturen sind 50 bis 350°C, am meisten bevorzugt werden Temperaturen zwischen 120 und 160°C.

5. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsverlauf nach 2 chromatographisch verfolgt wird, bevorzugt dünnenschichtchromatographisch.

6. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass unter 1 genannte Carbonsäuren aktiviert und dann zu Markierungszwecken eingesetzt werden. Bevorzugte Aktivierungsmethoden sind die Überführung der Carbonsäuren in die Carbonsäurehalogenide, insbesondere die Carbonsäurechloride, -bromide und -iodide, oder die Überführung in die Imidazolide. Weitere Aktivierungsmethoden basieren auf der Verwendung von Carbodiimide, insbesondere Dicyclohexylcarbodiimid.

7. Verwendung der Substanzen nach 1 als Farbstoffe.

8. Verwendung der Substanzen nach 1 als Fluoreszenzfarbstoffe.

9. Anwendung der Farbstoffe von 1 zur Masse-Färbung von Polymeren. Beispiele sind Materialien aus Polyvinylchlorid, Celluloseacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyurethanen, Polyimiden, Polybenzimidazolen, Melaminharzen, Silikonen, Polyestern, Polyethern, Polystyrol Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polycrylnitril, Polybutadien, Polychlorbutadien oder Polylsopren bzw. die Copolymeren der genannten Monomeren.

10. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Küpenfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Naturstoffen. Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z. B. Rößhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie z. B. die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon).

11. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Beizenfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Naturstoffen. Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z. B. Rößhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie z. B. die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon). Bevorzugte Salze zum beizen sind Aluminium-, Chrom- und Eisensalze.

12. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbmittel, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichsstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

13. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Pigmentfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichsstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

14. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Pigmente in der Elektrophotographie: z. B. für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laserdrucker ("Non-Impact-Printing").

15. Anwendung der Farbstoffe von 1 für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke, wobei die große chemische und photochemische Beständigkeit und ggf. auch die Fluoreszenz der Substanzen von Bedeutung ist. Bevorzugt ist dies für Schecks, Scheckkarten, Geldscheine Coupons, Dokumente, Ausweispapiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbeindruck erzielt werden soll.

16. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Zusatz zu anderen Farben verwendet werden, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne.

17. Anwendung der Farbstoffe von 1 zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Fluoreszenz verwendet werden, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, z. B. auch für das Recycling von Kunststoffen.

# DE 100 38 672 A 1

18. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen verwendet werden, bevorzugt sind alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes.

19. Anwendung der Farbstoffe von 1 zur Frequenzumsetzung von Licht verwendet werden, z. B. um aus kurzweliligem Licht längerwelliges, sichtbares Licht zu machen.

5 20. Anwendung der Farbstoffe von 1 in Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z. B. passive Anzeigeelemente, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.

21. Anwendung der Farbstoffe von 1 in Tintenstrahldruckern, bevorzugt in homogener Lösung als fluoreszierende Tinte.

22. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien.

10 23. Anwendung der Farbstoffe von 1 für Feststoff-Fluoreszenz-Markierungen.

24. Anwendung der Farbstoffe von 1 für dekorative Zwecke.

25. Anwendung der Farbstoffe von 1 für künstlerische Zwecke.

26. Anwendung der Farbstoffe von 1 zu Tracer-Zwecken, z. B. in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft. Hierbei können die Farbstoffe kovalent mit Substraten verknüpft sein oder über Nebenvalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (Adsorption).

15 27. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, J. Fünschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 1985, 320, 361).

28. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe in Szintillatoren.

29. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen.

20 30. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenz-Solarkollektoren (siehe H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1980, 28, 716).

31. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenzaktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 1977, 26, 6).

25 32. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.

33. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Materialprüfung, z. B. bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.

34. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.

30 35. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Photoleitern.

36. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in fotografischen Verfahren.

37. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, z. B. in Fluoreszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.

35 38. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern z. B. in Form einer Epitaxie.

39. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Chemiluminesenzsystemen, z. B. in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzmunoassays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.

40 40. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schnitzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen Produkten, zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll.

41. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Fluoreszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen.

45 42. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern.

43. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe in Farbstoff-Lasern als Q-Switch Schalter.

44. Anwendung der Farbstoffe von 1 als aktive Substanzen für eine nichtlineare Optik, z. B. für die Frequenzverdopplung und die Frequenzverdreifachung von Laserlicht.

45. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Rheologieverbesserer.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

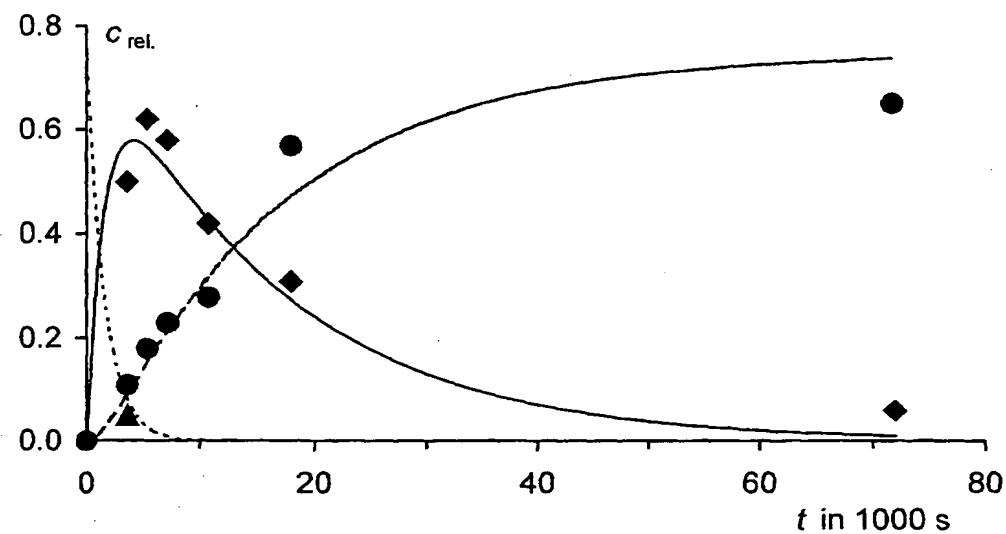
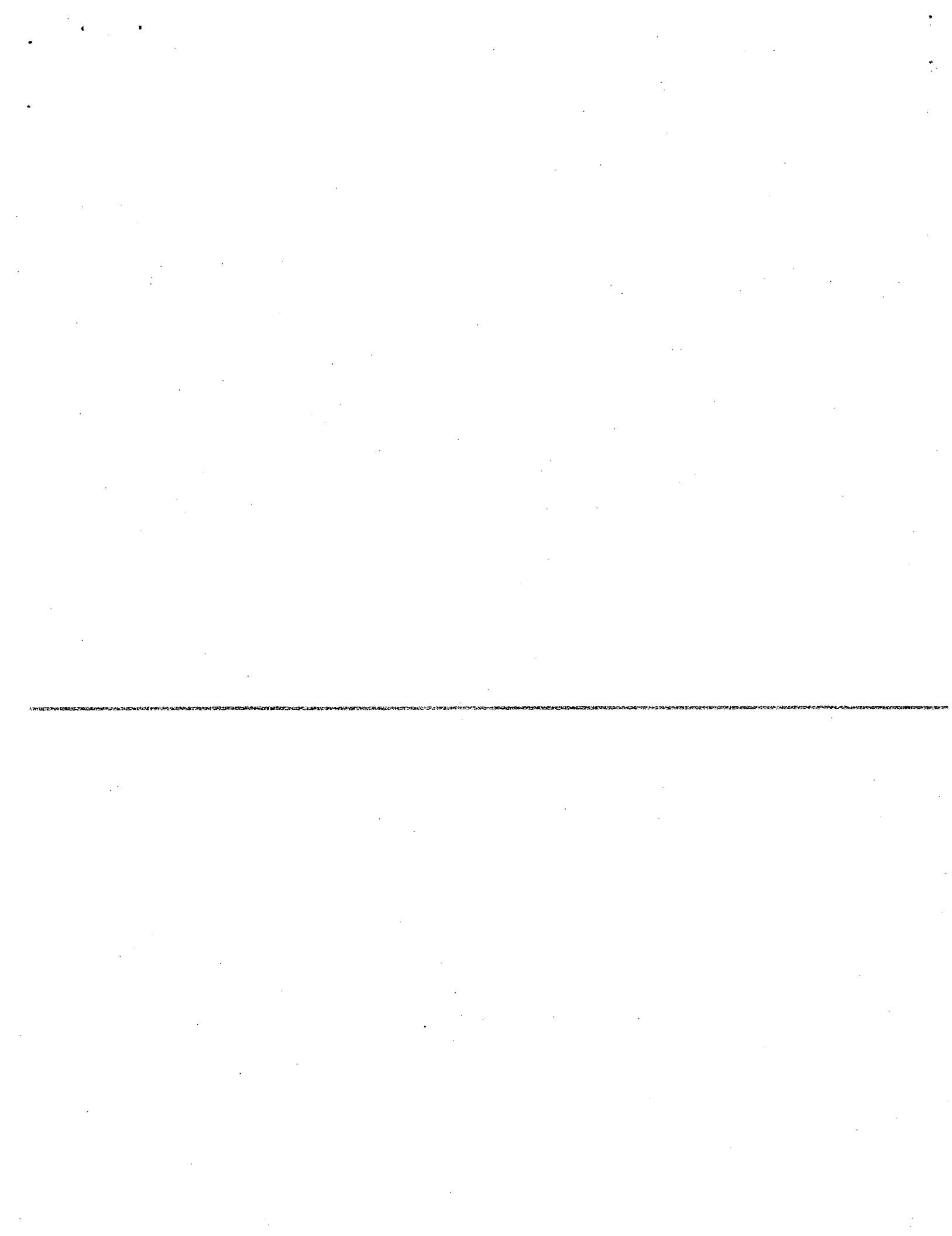


Abb. 1



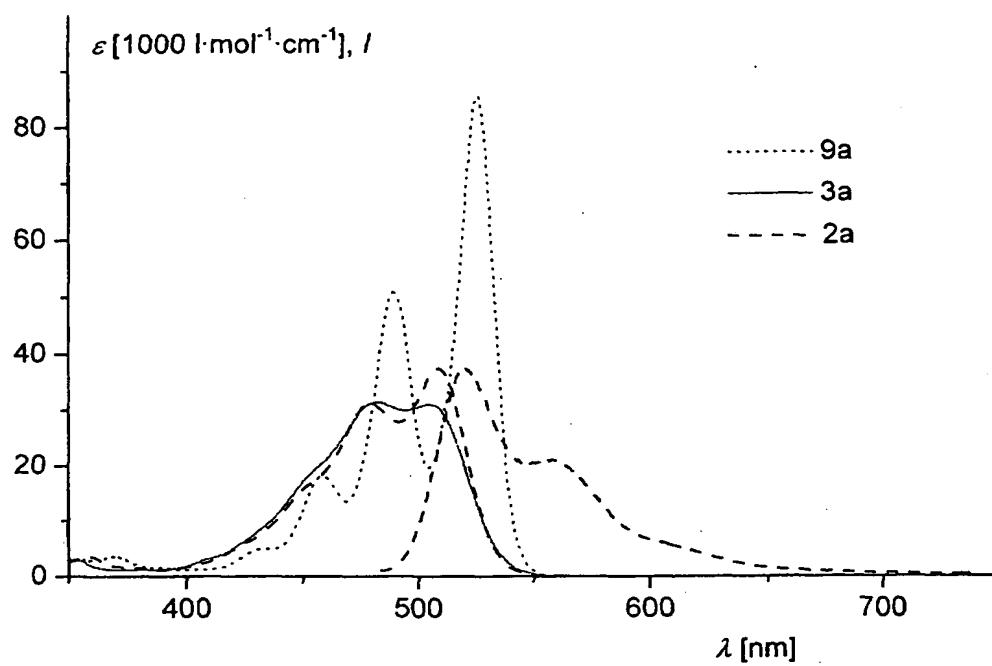


Abb. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**